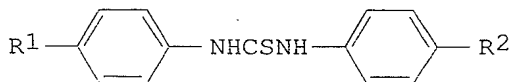


X⁻

I



II

AB The operational voltage of time-division multiplexing mode nematic liquid crystal display devices is lowered by adding 0.01-0.5 weight % organic pyridinium salt I (R = alkyl, Ph; X = anion), and the precipitation of the pyridinium salt in the liquid crystal is prevented by adding 0.01-1.0 weight % N,N'-diarylthiourea derivative II (R1,, R2 = H, alkyl). The addition of I and II also improves the cut-off frequency of the display devices. Thus, hexadecylpyridinium bromide (III) 0.1 and N,N'-diphenylthiourea (IV) 0.1 weight % were added to a nematic liquid crystal composition consisting of p-CH3OC6H4CH:NC6H4Bu-p 1 and p-EtOC6H4CH:NC6H4-n-C6H13-p 1 mole. III did not precipitate even after 1-month-storage at room temperature, while in the absence of IV III precipitated within 1 week. The threshold voltage (at 100 Hz) of the display device prepared with the liquid crystal composition containing III and IV was 7.0 V, and the cut-off frequency (the frequency at which the threshold voltage becomes 1.1 + the threshold voltage at 100 Hz) was 1.4 kHz; the values were 8.3 V and 0.3 kHz, resp., for the control without IV.

ACCESSION NUMBER: 1976:551844 CAPLUS
DOCUMENT NUMBER: 85:151844
TITLE: Nematic liquid crystal compositions for display devices
INVENTOR(S): Yokokura, Hisao; Kitamura, Teruo; Nakano, Fumio
PATENT ASSIGNEE(S): Hitachi, Ltd., Japan
SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.
CODEN: JKXXAF
DOCUMENT TYPE: Patent
LANGUAGE: Japanese
FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 51047587	A2	19760423	JP 1974-121451	19741023
PRIORITY APPLN. INFO.:			JP 1974-121451	19741023



(2,000円)

特許 願 31

昭和 49 年 10 月 23 日



特許庁長官 殿

発 明 の 名 称

液晶組成物

発 明 者

茨城県日立市幸町 3 丁目 1 番 1 号
株式会社日立製作所日立研究所内

氏 名

横 倉 久 男

(ほか 2 名)

特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号
名 称 (510) 株式会社日立製作所
代 表 者 吉 山 博 吉

代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号
株式会社日立製作所内
電話東京 270-2111 (大代表)

氏 名

(6189) 弁 理 士 高 橋 明

特許庁

49 10 23

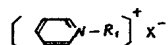
明 細 書

発明の名称 ~~改良された~~ 液晶組成物

特許請求の範囲

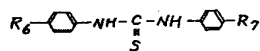
ネマチック液晶物質に 0.01 ~ 0.5% (重量)

の式



(式中、R₁ はアルキル基、フェニル基より選ばれ、X は陰イオン基である)

で示される有機ビリジニウム塩と 0.01 ~ 1.0% (重量) の式



(式中、R₆、R₇ は水素、アルキル基から選ばれる)

で示される N、N'-ジアリルチオ尿素誘導体とを添加してなる ~~改良された~~ 液晶組成物。

発明の詳細な説明

本発明は表示装置用ネマチック液晶組成物に係り、特に低電圧動作が可能で、かつ時分割駆動方

① 日本国特許庁

公開特許公報

⑪ 特開昭 51-47587

⑬ 公開日 昭51. (1976) 4.23

⑭ 特願昭 49-121451

⑮ 出願日 昭49. (1974) 10.23

審査請求 未請求

(全5頁)

庁内整理番号

7229 4A

7348 23

⑫ 日本分類

1309C0
104 90

⑬ Int.Cl²

C09K 3/34H
G02F 1/13

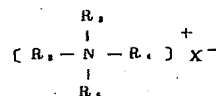
式に適した同上組成物に関する。

近時、ネマチック液晶物質(以下、単に液晶と称することがある)の動的散乱効果あるいは電気光学効果を表示装置。例えばデジタル時計、小型卓上計算器等に応用する試みがなされている。

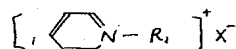
これらの試みは、ネマチック液晶物質の特性、例えば比較的低電圧で動作すること、消費電力が少なくて済むこと等に着目した結果に基づくものと云える。

上記表示装置の駆動回路方式の内、時分割方式が最も望ましいことは明らかであるが、この方式を実現するには液晶材料が周波数の高い交流電圧波に対し、低電圧において追従して動作することが必要である。

かかる条件を満たすための有効な手段として、液晶物質中にイオン性物質、例えば式



または式



(上記各式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ はアルキル基、フェニル基より選ばれ、 X はハロゲン等の陰イオン基である)

で示される第4級アンモニウム塩またはピリジニウム塩(好ましくは寿命の点より後者)を添加する方法が知られている。

しかしながら、該ピリジニウム塩はネマチック液晶物質への溶解性がよくないため、しばしば析出してくる不利がある。

その結果、所望の動作特性を得ることができないばかりか液晶表示素子の寿命を低下させる原因でもあった。

本発明の目的は、上記した従来の液晶組成物の欠点を改良し、時分割駆動が可能な動作特性を有し、しかも液晶表示素子の寿命を低下させることがないか、または軽微な改良された液晶組成物を提供することにある。

本発明者等は N 、 N' -ジアリルチオ尿素誘導

ツク液晶として知られる化合物を広く意味する。

これらの液晶物質は単体あるいはそれら相互の混合物であつてもよい。

液晶物質に添加、混合される有機ピリジニウム塩としては、例えばテシルピリジニウムブロマイド、ドテシルピリジニウムブロマイド、テトラデシルピリジニウムブロマイド、ヘキサデシルピリジニウムブロマイド、ヘキサデシルピリジニウムクロライド等を好適な例として示し得る。

これら有機ピリジニウム塩の添加量は液晶物質の重量に基づき 0.01 ~ 0.5 % が望ましい。

0.01 % より少ない添加量では本発明目的が充分達成されないため好ましくない。

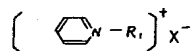
また、0.5 % を超えて多量に使用しても効果の向上は得られないため経済的に望ましくないばかりか、却つて析出トラブルの原因にもなる。

液晶物質に添加する他の成分としての N 、 N' -ジアリルチオ尿素誘導体としては例えば N 、 N' -ジフェニルチオ尿素、 N 、 N' -ジ- p 、 p' -トリルチオ尿素、 N 、 N' -ジ- m 、 m' -トリ

特開昭51-47587(2)

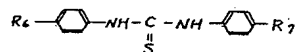
体の存在が、上述したピリジニウム塩の液晶に対する溶解性を高めて均一な溶液を与えること、しかもその際、動作特性は高く保持されることを見出し本発明に到つた。

すなわち、本発明の要旨はネマチック液晶物質 0.01 ~ 0.5 % (重量) の式



(式中、 R_1 はアルキル基、フェニル基より選ばれ、 X はハロゲン等の陰イオン基である)

で示される有機ピリジニウム塩と 0.01 ~ 1.0 % (重量) の式



(式中、 R_1 、 R_2 は水素、アルキル基より選ばれる)

で示される N 、 N' -ジアリルチオ尿素誘導体とを添加してなる改良された液晶組成物である。

本発明においてネマチック液晶物質とは、本質的に動的散乱を起こし得る性質を具備したネマチ

リルチオ尿素、 N 、 N' -ジ- o 、 o' -トリルチオ尿素、 N 、 N' -ジ- p 、 p' -エチルフェニルチオ尿素、 N 、 N' -ジ- p 、 p' -プロピルフェニルチオ尿素、 N 、 N' -ジ- p 、 p' -ブチルフェニルチオ尿素、 N 、 N' -ジ- p 、 p' -ペンチルフェニルチオ尿素等を示し得る。

これら化合物は液晶物質の重量に基づき 0.01 ~ 1.0 % の割合で、しかも有機ピリジニウム塩の添加量に関連して添加される。

0.01 % より少ない添加量では有機ピリジニウム塩を液晶に対して充分に溶解させることができない場合があり、好ましくない。

また、1.0 % より多く用いても格別向上した効果は得られないため、主として経済面より望ましくない。

液晶物質に対する有機ピリジニウム塩、 N 、 N' -ジアリルチオ尿素誘導体の添加方法は特に制限はなく、例えば三者を混合後、加温下に攪拌、溶解させる等の常法に従えばよい。

かくして得られる液晶組成物に、本発明目的の

範囲内で安定剤その他の添加剤を加えることは必要に応じて任意に行ない得ることは言うまでもない。

本発明組成物によれば後述の実施例からも明らかのように、析出物の発生が避けられ、またより低圧での動作が可能となつた上に動作特性（後述の（c）参照）も著しく向上する。

換言すれば、本発明組成物により初めて長寿命でかつ低電圧動作可能下に時分割駆動方式に適した液晶組成物が開発されたこととなり、表示装置方面の発展にとりその利するところは極めて大きいと云える。

実施例 1～6

液晶（ $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5$ 、と $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5$ の等モル混合物）に対し、第 1 表に示す配合比でヘキサデシルピリジニウムブロマイドおよび N、N'-ジアルキルチオ尿素誘導体を添加し、80℃に加熱攪拌して溶解させた。

なお、第 1 表には比較のため従来例 1～3 につ

行なつた従来例 1～3 についても合せ示した。第 2 表から、本発明組成物では添加物の析出は 0℃放置時、室温（20℃）放置時のいずれの場合にも見られないこと、（c）で示される動作特性は従来例に比して著しく向上していることおよびしきい電圧も従来例と比べて低いこと（低電圧動作が可能）等が理解される。

これらの結果は、本発明液晶組成物が長寿命であることおよび時分割駆動方式に適したものであることを示すものである。

いても併記した。

得られた液晶組成物を酸化スズ透明導電膜の付いた板ガラスでポリエステルフィルムをスペーサーとして挟み、一種の透過型素子を作成した。

これに各種周波数の交流矩形波を印加し、先づ 100Hz 印加時のしきい電圧（ V_{th0} ）を求め、次いで $1.1 \times V_{th0}$ になるときの印加周波数、すなわちカットオフ周波数（ f_c ）を求めた。しきい電圧 V_{th} の定義は第 1 図が参照される。すなわち、一定周波数の印加下における印加電圧—散乱強度曲線において散乱強度が急激に立上がる位置に対応する印加電圧（V）と定義される。

また、カットオフ周波数（ f_c ）については第 2 図が参照される。

上記測定その他に得られた液晶組成物を無色透明の容器に入れ、室内の実験台上に太陽の直射光が当たらないように放置し（放置時の温度は 0℃と室温）放置後添加剤の析出状態を観察した。以上の結果を第 2 表に示す。

なお第 2 表には第 1 表に対応し、比較のために

第 1 表 液晶組成物の配合比

実施例	ヘキサデシルピリジニウム ブロマイド	R ₁	R ₂	（数字は液晶に對する添加量）	
				添加剤	液晶組成物の配合比
従来例 1	0.1	N、N'-ジフェニルチオ尿素	R ₁ 、R ₂ ともにフェニル基	0.1	0.1
2	0.1	N、N'-ジフェニルチオ尿素	R ₁ 、R ₂ ともにフェニル基	0.3	0.3
3	0.1	N、N'-ジフェニルチオ尿素	R ₁ 、R ₂ ともにフェニル基	0.5	0.5
4	0.1	N、N'-ジフェニルチオ尿素	R ₁ 、R ₂ ともにフェニル基	0.3	0.3
5	0.1	N、N'-ジフェニルチオ尿素	R ₁ 、R ₂ ともにフェニル基	0.3	0.3
6	0.1	N、N'-ジフェニルチオ尿素	R ₁ 、R ₂ ともにフェニル基	0.3	0.3
従来例 1	0.05	N、N'-ジフェニルチオ尿素	R ₁ 、R ₂ ともにフェニル基	0.1	0.1
2	0.1	N、N'-ジフェニルチオ尿素	R ₁ 、R ₂ ともにフェニル基	0.1	0.1
3	0.2	N、N'-ジフェニルチオ尿素	R ₁ 、R ₂ ともにフェニル基	0.1	0.1

図面の簡単な説明

第1図はしきい電圧 (V_{th}) を定義するための印加電圧と散乱強度の一般的関係図。

第2図はカットオフ周波数 (f_c) を説明するための。印加周波数としきい電圧の一般的関係図である。

符 号 の 説 明

- 1 印加電圧と散乱強度の一般的関係
- 2 V_{th} と印加周波数の一般的関係

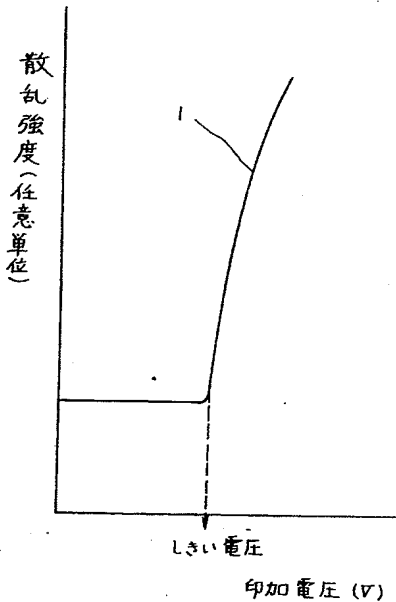
代理人 弁理士 高橋明夫



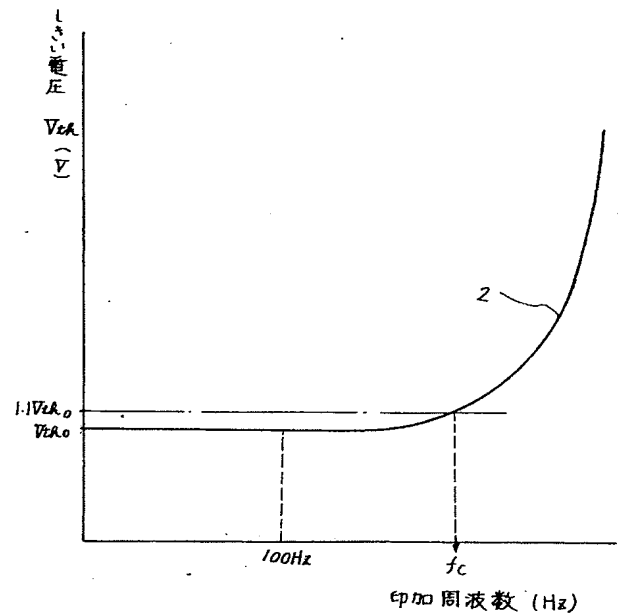
第2表 液晶組成物の特性			
No.	1週間放置後の折出 (°C)	1ヶ月放置後の折出 (室温 20°C)	特性
			しきい電圧(V) f_c (KHz)
実施例 1	無	無	7.0 1.4
" 2	"	"	7.0 1.5
" 3	"	"	7.1 1.7
" 4	"	"	7.0 1.4
" 5	"	"	7.0 1.3
" 6	"	"	7.1 1.4
従来例 1	有	有	8.2 0.3
" 2	"	"	8.3 0.3
" 3	"	"	8.2 0.4

(出) 米 折 出 多 い

第 1 図



第 2 図



添附書類の目録

- (1) 明 細 書 1通
(2) 図 面 1通
(3) 委 任 状 1通
(4) 特 許 願 本 1通

前記以外の発明者、特許出願人または代理人

発 明 者
住 所 茨城県日立市幸町3丁目1番1号
氏 名 株式会社日立製作所日立研究所内
北 村 輝夫
住 所 同 上
氏 名 中野 文雄

特開昭51-47587(5)

手 続 補 正 書 (方式)

昭和 50 年 2 月 24 日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

事件の表示

昭和49年特許願第121451号

発 明 の 名 称

液晶組成物

補正をする者

事件との関係 特許出願人
名 称 株式会社 日立製作所

代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
氏 名 株式会社日立製作所内 電話東京270-2111 代理人
氏 名 高橋 明 夫

補正命令の日付 昭和50年1月28日

補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明の欄」

補正の内容

明細書10頁の第1表および11頁の第2表を次の通り補正する。



第 1 表

	ヘキサチルトリジニウムプロマイド	R_1 - $\text{NH}-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}_2$	0.1重量%
実施例 1	0.1重量%	N,N' -ジフェニルチオ尿素	0.1重量%
" 2	0.1	"	0.3
" 3	0.1	"	0.5
" 4	0.1	N,N' -ジ-P, P'-トリルチオ尿素	0.3
" 5	0.1	N,N' -ジ-m, m'-トリルチオ尿素	0.3
" 6	0.1	N,N' -ジ-P, P'-ヘキシルフエニルチオ尿素	0.3
従来例 1	0.05	—	—
" 2	0.1	—	—
" 3	0.2	—	—

第 2 表

	1週間放置後の析出(℃)	1ヶ月放置後の析出(室温20℃)	特 性	
			しきい電圧(V)	fc(kHz)
実施例 1	無	無	7.0	1.4
" 2	"	"	7.0	1.5
" 3	"	"	7.1	1.7
" 4	"	"	7.0	1.4
" 5	"	"	7.0	1.3
" 6	"	"	7.1	1.4
従来例 1	有*	有	8.2	0.3
" 2	"	"	8.3	0.3
" 3	"	"	8.2	0.4

(注) *析出多し

以 上